



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 5 月 2 4 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年特許願第 1 4 3 6 2 4 号

出 願 人

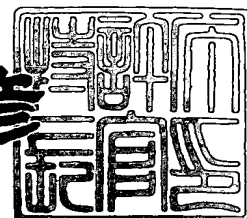
Applicant (s):

ダイハツ工業株式会社

2 0 0 0 年 6 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 4 1 8 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P11-138524

【提出日】 平成11年 5月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/00
B01D 53/36

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会
社内

【氏名】 上西 真里

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会
社内

【氏名】 丹 功

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会
社内

【氏名】 田中 裕久

【特許出願人】

【識別番号】 000002967

【住所又は居所】 大阪府池田市ダイハツ町 1 番 1 号

【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086380

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100103078

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 達也

【連絡先】 0 6 - 6 7 6 4 - 6 6 6 4

【選任した代理人】

【識別番号】 100105832

【弁理士】

【氏名又は名称】 福元 義和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 024198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503494

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラジウムが担持されたアルミナを含む第 1 被覆層が耐熱性支持担体上に形成されているとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第 2 被覆層が上記第 1 被覆層上に形成されてなることを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 上記第 1 被覆層内には、無機酸のバリウム塩が含有されている、請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 上記第 2 被覆層の表層部にさらに、プラチナおよび／またはロジウムが担持されている請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 上記セリウム系複合酸化物は、一般式、
【化 1】



で表され、M はイットリウム、ランタン、マグネシウムまたはカルシウムであり、Z は M の酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.4 \leq x + y \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ である、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、および炭化水素 (HC) などを効率良く浄化するための排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

排ガス中に含まれる NO_x 、 CO 、 HC などの有害物質を浄化するために従来

から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。この三元触媒は、 NO_x から N_2 への還元反応、あるいは CO から CO_2 および HC から CO_2 、 H_2 、 O への酸化反応の触媒として作用するものである。すなわち、上記三元触媒は、酸化反応および還元反応の両反応の触媒として作用することができ、排気ガス中に含まれる NO_x 、 CO 、 HC などの有害物質を浄化できるのである。

【0003】

そのため、上記三元触媒の活性の向上を図るべく様々な研究がなされており、たとえば酸化セリウム (CeO_2) が有する気相中の酸素を吸蔵または放出する機能、いわゆる酸素ストレージ能 (OSC) に着目したものがあある。すなわち、上記酸化セリウムを三元触媒中に添加することにより気相雰囲気中の酸素濃度を調整するとともに、調整された気相雰囲気中における上記三元触媒による NO_x の還元反応、ならびに CO および HC の酸化反応の効率の向上を図ろうとするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、自動車用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへの対応として床下から、より内燃機関に近いマニフールド位置に搭載される傾向にある。そのため、上記三元触媒は、実用的には、例えば 900°C 以上（場合によっては 1000°C 以上）の高温に曝されることもあり、このような高温下における高い耐久性が要求される。その一方で、内燃機関が始動した直後のように、上記内燃機関が十分に暖機されていない比較的低温下においても、高い触媒活性が要求される。

【0005】

本願発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、高温条件下に長時間曝された後においても、高い触媒活性を維持するとともに、比較的低温下においても有効に作用することができる排ガス浄化触媒を提供することをその課題とする。

【0006】

【発明の開示】

上記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

【0007】

すなわち、本願発明によれば、パラジウムが担持されたアルミナを含む第1被覆層が耐熱性支持担体上に形成されているとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第2被覆層が上記第1被覆層上に形成されてなることを特徴とする、排ガス浄化用触媒が提供される。

【0008】

なお、ロジウムおよびプラチナを同一担体上に共存させるとともに、パラジウムとは別の担体に担持させるのは、プラチナとロジウムとは相性が良いために、これらを同一の担体上に共存させることが好ましく、一方、ロジウムとパラジウムとは、高温では合金となり各々の特性を損なうために触媒としては相性が悪く、これらを同一の担体上に共存させることが好ましくないからである。

【0009】

上記排ガス浄化用触媒においては、低温活性に優れるパラジウム (Pd) がアルミナに担持されて第1被覆層に含まれているので、低温排ガス、特にHCを良好に浄化することができる。すなわち、パラジウムを含むことによって内燃機関が十分に暖機されていない段階においても、HCなどを含む排ガスを十分に浄化することができる。

【0010】

上記第1被覆層においては、パラジウムが担持されたアルミナを、たとえば多数のセルが形成されたハニカム状の耐熱性支持担体の上に被覆する。アルミナの担持量は耐熱性支持担体 1 dm^3 (見掛け体積) 当たり $30 \sim 70 \text{ g}$ (以後 $\text{g}/\text{dm}^3 - \text{cat}$ と示す) が好適である。また、パラジウムが担持されたアルミナとともにパラジウムの活性を阻害しない範囲でセリウム系複合酸化物が担持されてもよい。その量は、通常、 $0 \sim 45 \text{ g}/\text{dm}^3 - \text{cat}$ が好適である。

【0011】

また、第2被覆層にプラチナ (Pt) およびロジウム (Rh) が共存担持され

たセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含ませるのは、高温における触媒活性を高めるためである。

【0012】

また、第2被覆層におけるセリウム系複合酸化物の担持量は、 $60 \sim 100 \text{ g/dm}^3$ -cat が好適である。また、ジルコニウム系複合酸化物の担持量は、 $40 \sim 70 \text{ g/dm}^3$ -cat が好適である。さらに、アルミナ等の耐熱性無機酸化物を添加する。その量は通常、 $30 \sim 60 \text{ g/dm}^3$ -cat である。

【0013】

また、内燃機関が始動した直後のように低温の排ガス中のHC等、有害物質の浄化能を高めるには、上記第2被覆層の表層にPtおよび/またはRhを担持させると、さらに好ましい結果が得られる。第2被覆層の表層にPtおよび/またはRhを担持させる方法は、通常、耐熱性支持担体の上に第1被覆層、第2被覆層を形成して得られた触媒をプラチナおよび/またはロジウムの塩を含む溶液中に浸漬し、所定の量を含浸させた後に熱処理すればよい。

【0014】

このように耐熱性支持担体上に複数の被覆層、通常第1被覆層と第2被覆層を分離して形成するとともにパラジウムを含む層を内側に形成すれば、第2被覆層よりも内側の第1被覆層にパラジウムが存在することとなるため、パラジウムの活性を低下させる排ガス中の被毒成分の影響を低減させることができる。また、上記第2被覆層の表層にPtおよび/またはRhを担持させると、低温での排ガス中のHC等の浄化能をさらに高めることができる。

【0015】

上記ロジウムおよびプラチナの担体として用いられるセリウム系複合酸化物としては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などが添加されたものなどが挙げられる。すなわち、上記セリウム系複合酸化物としては、一般式、 $\text{Ce}_{1-(x+y)} \text{Zr}_x \text{M}_y \text{O}_{2-z}$ (M: Y, La, MgあるいはCa) で表されるものが好適に使用される。ここで、ZはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.4 \leq x+y \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq$

$y \leq 0.2$ とされる。なお、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物においては、酸化セリウム結晶中のセリウム元素の一部がジルコニウム元素で置換固溶されていることが好ましい。セリウム元素の一部をジルコニウム元素で置換固溶させれば、酸化セリウムの粒成長が抑制されて耐熱性が向上するからである。

【0016】

さらに、上記第1被覆層内に硫酸バリウム、硝酸バリウム等の無機酸のバリウム塩、好ましくは硫酸バリウムを添加すれば、2層分離してその内層にパラジウムを含ませることによる効果に加えて、バリウム塩を添加することによる効果によって、パラジウムの活性低下をより有効に抑制することができる。

【0017】

また、第2被覆層において、ロジウム(Rh)およびプラチナ(Pt)の担体としてジルコニウム系複合酸化物を用いるが、この場合、ジルコニウム系複合酸化物としては、酸化ジルコニウムと酸化セリウムとを含むジルコニウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などが添加されたものなどが挙げられる。

【0018】

本発明においては、第1被覆層に用いられるパラジウムが担持されたアルミナは、所望によりセリウム系複合酸化物とともに混合され、耐熱性支持担体の上に被覆される。耐熱性支持担体としては、コージュライト、ムライト、 α -アルミナ、金属(たとえばステンレス鋼)などからなり、多数のセルが形成されたハニカム担体を用いることができる。このハニカム担体を用いる場合には、各セルの内表面は上記、パラジウムが担持されたアルミナを所望によりセリウム系複合酸化物の混合物とした上で被覆(公知のウオッシュコート)され、第1被覆層が形成される。

【0019】

また第2被覆層に用いられるロジウム(Rh)およびプラチナ(Pt)を共存担持したセリウム系複合酸化物とロジウム(Rh)およびプラチナ(Pt)を共存担持したジルコニウム系複合酸化物はアルミナ等の耐熱性無機酸化物と混合さ

れて第1被覆層の上に被覆され、第2被覆層が形成される。

【0020】

上記耐熱性無機酸化物としては、アルミナ (Al_2O_3)、セリア (CeO_2)、セリウム系複合酸化物、ジルコニア (ZrO_2)、ジルコニウム系複合酸化物、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、マグネシア (MgO) などが用いられるが、アルミナ、セリウム系複合酸化物、あるいはジルコニウム系複合酸化物を用いることが好ましい。

【0021】

上述した酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物は、公知の方法（共沈法やアルコキシド法）により所望の組成に調整することができる。たとえば、所定の化学量論比となるようにセリウム、ジルコニウム、並びに必要に応じてセリウム以外の希土類元素やアルカリ土類金属元素を含む塩の溶液を調製して、この溶液にアルカリ性水溶液を加え、セリウム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理するか、あるいは、セリウム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて、共沈あるいは加水分解させて、この共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理することにより行われる。ここで用いるジルコニウム源としては、一般の工業的用途に用いられる1～3%程度のハフニウムを含んだものでよく、本願発明では、ハフニウム含有分をジルコニウムとみなして組成計算している。

【0022】

この場合に用いるセリウムおよびセリウム以外の希土類元素の塩、あるいはアルカリ土類元素の塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩などの無機塩や、酢酸塩、シュウ酸塩などの有機塩を用いる。また、ジルコニウムの塩としては、オキシ塩化物、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩などの無機物の他、オキシ酢酸塩などの有機酸を使用することができる。さらに、アルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液、炭酸アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などが用いられる。

【0023】

また、混合アルコキシド溶液のアルコキシドとしては、セリウム、ジルコニウム、および希土類元素のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどやこれらのエチレンオキサイド付加物などが用いられる。

【 0 0 2 4 】

さらに、得られた共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理するに際しては、これらの共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、好ましくは約 5 0 ~ 2 0 0 °C で約 1 ~ 4 8 時間乾燥し、得られた乾燥物を約 3 5 0 ~ 1 0 0 0 °C、好ましくは 4 0 0 ~ 8 0 0 °C で約 1 ~ 1 2 時間焼成することにより行う。

【 0 0 2 5 】

なお、上述した酸化ジルコニウムと酸化セリウムとを含むジルコニウム系複合酸化物は、セリウム系複合酸化物の調製方法と同様な手順を経て、所望の組成に調製することができる。

【 0 0 2 6 】

アルミナにパラジウムを担持させるには、パラジウムを含む塩の溶液を調製して、これにアルミナを含浸させた後に熱処理すればよい。パラジウム塩の溶液としては、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液などが用いられる。また、パラジウム塩の溶液は、約 1 ~ 2 0 重量%のパラジウム塩を含み、含浸後の熱処理は、好ましくは約 5 0 ~ 2 0 0 °C で約 1 ~ 4 8 時間、加えて、約 3 5 0 ~ 1 0 0 0 °C（好ましくは 4 0 0 ~ 8 0 0 °C）で約 1 ~ 1 2 時間（好ましくは約 2 ~ 4 時間）焼成することにより行う。同様に、たとえばセリウム系複合酸化物にプラチナおよびロジウムを共存担持させる場合には、プラチナおよびロジウムを含む塩の溶液を調製して、この溶液にセリウム系複合酸化物を含浸させた後に熱処理すればよい。

【 0 0 2 7 】

本発明においては、先ずパラジウムが担持されたアルミナに、所望によりセリウム系複合酸化物を加え、混合してスラリーを形成し、このスラリーをハニカム担体に付着させて乾燥、焼成して第 1 被覆層を形成する。次いでプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物、プラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物とアルミナ等の無機酸化物とを混合してスラリーを形成し、このスラリーを第 1 被覆層の上に付着させて乾燥、焼成して

第2被覆層を形成すればよい。その後、電気炉などで、たとえば600℃で3時間焼成して排ガス浄化用触媒を得る。

【0028】

また、触媒の低温活性を高めるため、第2被覆層の表層部にプラチナおよび／またはロジウムを担持させる場合は、プラチナおよび／またはロジウムを含む塩の溶液を調製して、この溶液に上記で得られた排ガス浄化用触媒を浸漬し、所定量を含浸させればよい。その後、電気炉などで、たとえば600℃で3時間焼成すればよい。

【0029】

また、上記第1被覆層に硫酸バリウムを含ませるには、パラジウムが担持されたアルミナに、所望によりセリウム系複合酸化物を混合し、硫酸バリウムとともに粉碎・混合してスラリーを形成し、このスラリーを用いて被覆層を形成すればよい。

【0030】

【発明の実施の形態】

次に、本願発明の実施の形態を比較例とともに説明する。

【0031】

【実施例1】

アルミナ(Al_2O_3)にパラジウム元素に換算して2.1重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末と硫酸バリウムをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

【0032】

一方、組成が $Ce_{0.45}Zr_{0.48}Y_{0.07}O_{1.96}$ のセリウム系複合酸化物(CZY②)に白金元素に換算して1.1重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金お

よびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末（ア）を得た。

【0033】

また組成が $Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}$ のジルコニウム系複合酸化物（ZCLN）に白金元素に換算して1.5重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して2.0%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥した後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末（イ）を得た。

【0034】

粉末（ア）、粉末（イ）、活性アルミナおよびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層の上に付着させて乾燥した後、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5g、アルミナ70g、および硫酸バリウム0.1molが、第2被覆層には白金1.75g、ロジウム1.4g、セリウム系複合酸化物（CZY②）90g、ジルコニウム系複合酸化物（ZCLN）50g、アルミナ50gがそれぞれ付着されている。

【0035】

【実施例2】

アルミナ（ Al_2O_3 ）にパラジウム元素に換算して3.0重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、組成が $Ce_{0.5}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.97}$ のセリウム系複合酸化物（CZY①）、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

【0036】

一方、組成が $Ce_{0.5}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.97}$ のセリウム系複合酸化物（CZY①）に白金元素に換算して1.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.4%となるように硝酸ロジウム水溶液を含

浸し、これを乾燥させた後に 600℃で 3 時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末 (ア) を得た。

【0037】

また組成が $Zr_{0.8}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}$ のジルコニウム系複合酸化物 (ZCL) に白金元素に換算して 1.5 重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して 2.0%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 600℃で 3 時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末 (イ) を得た。

【0038】

粉末 (ア)、粉末 (イ)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第 1 被覆層の上に付着させて乾燥した後に、600℃で 3 時間焼成することによって第 2 被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体 1 リットルに対して、第 1 被覆層にはパラジウム 1.5 g、アルミナ 50 g、セリウム系複合酸化物 (CZY①) 45 g、および硫酸バリウム 0.1 mol が、第 2 被覆層には白金 1.5 g、ロジウム 1.3 g、セリウム系複合酸化物 (CZY①) 75 g、ジルコニウム系複合酸化物 (ZCL) 50 g、アルミナ 55 g がそれぞれ付着されている。

【0039】

【実施例 3】

アルミナ (Al_2O_3) にパラジウム元素に換算して 3.0 重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 300℃で 3 時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、組成が $Ce_{0.39}Zr_{0.53}Y_{0.08}O_{1.96}$ のセリウム系複合酸化物 (CZY③)、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で 3 時間焼成することによって第 1 被覆層を形成した。

【0040】

一方、組成が $Ce_{0.39}Zr_{0.53}Y_{0.08}O_{1.96}$ のセリウム系複合酸化物 (CZY③)

に白金元素に換算して 1. 1 重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して 0. 4 %となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 6 0 0 °C で 3 時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末 (ア) を得た。

【0 0 4 1】

また組成が $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.19}\text{Pr}_{0.17}\text{O}_{1.96}$ のジルコニウム系複合酸化物 (ZCP) に白金元素に換算して 1. 5 重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して 2. 0 %となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 6 0 0 °C で 3 時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末 (イ) を得た。

【0 0 4 2】

粉末 (ア)、粉末 (イ)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第 1 被覆層の上に付着させて乾燥した後に、6 0 0 °C で 3 時間焼成することによって第 2 被覆層を形成して本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体 1 リットルに対して、第 1 被覆層にはパラジウム 1. 5 g、アルミナ 5 0 g、セリウム系複合酸化物 (CZY③) 1 0 g、および硫酸バリウム 0. 1 mol が、第 2 被覆層には白金 1. 7 5 g、ロジウム 1. 4 g、セリウム系複合酸化物 (CZY③) 9 0 g、ジルコニウム系複合酸化物 (ZCP) 5 0 g、アルミナ 4 0 g がそれぞれ付着されている。

【0 0 4 3】

【実施例 4】

実施例 2 で得た排気ガス浄化用触媒に、さらに白金元素に換算して触媒 1 dm^3 当たり 0. 5 g となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して 0. 1 g となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸した。乾燥後、6 0 0 °C で 3 時間焼成し、本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体 1 リットルに対して、第 1 被覆層にはパラジウム 1. 5 g、アルミナ 5 0 g、セリウム系複合酸化物 (CZY①) 4 5 g、および硫酸バリウム 0. 1 mol が、第 2 被覆層には白金 1. 5 g、ロジウム 1.

3 g、セリウム系複合酸化物（CZY①）75 g、ジルコニウム系複合酸化物（ZCL）50 g、アルミナ55 gがそれぞれ付着され、さらに第2被覆層の表層には白金0.5 g、ロジウム0.1 gが付着されている。

【0044】

【比較例A】

組成が $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ のセリウム系複合酸化物（CZ）にパラジウム元素に換算して3.2重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物（CZ）の粉末を得た。この粉末、組成が $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ のセリウム系複合酸化物（CZ）、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

【0045】

一方、組成が $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ のセリウム系複合酸化物（CZ）に白金元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.7%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、セリウム系複合酸化物（CZ）、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーを、上記第1被覆層の上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た

【0046】

なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.5 g、アルミナ50 g、セリウム系複合酸化物（CZ）45 g、および硫酸バリウム0.1 molが、第2被覆層には白金1.5 g、ロジウム1.3 g、セリウム系複合酸化物（CZ）75 g、アルミナ75 gがそれぞれ付着されている。

【0047】

【各触媒の性能評価】

以上に説明した実施例1～4、および比較例Aに係る排ガス浄化用触媒について、下記の耐久試験を行った後に、排ガスの浄化性能について以下に述べる項目を評価した。

【0048】

【耐久試験】

(1150A1耐久)

排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク（4気筒）に上記のようにして形成された排ガス浄化用触媒を装着することにより行った。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル（30秒）とし、このサイクルを5760回繰り返して計48時間行った。その後 $A/F = 14.3$ 、 900°C で2時間アニーリングを行なった。

【0049】

図1に示すように、0～5秒の間はフィードバック制御によって理論空燃比（ $A/F = 14.6$ ）、すなわちストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排ガス浄化用触媒の内部温度が 850°C 近辺となるように設定し、5～7秒の間はフィードバックをオープンにし、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態（ $A/F = 11.2$ ）の混合気をエンジンに供給した。また、7～28秒の間は引き続いてフィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したまま上記排ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで上記排ガス浄化用触媒（ハニカム担体）内部で過剰な燃料と二次空気を反応させて温度を上昇させた。このときの触媒床内最高温度は 1150°C であった。過剰燃料と二次空気が供給される7～28秒の間は、空燃比はストイキ状態よりもややリーン状態（ $A/F = 14.8$ ）とされている。最後の28～30秒の間は、空気が供給されてリーン状態（ $A/F = 19.0$ ）に制御されている。なお、上記排ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。なお、燃料（ガソリン）には上記耐久中にリンがリン元素として 816mg 触媒に付着するようにリン化合物を添加し、排気ガス中

に含まれるリンによって触媒が被毒されるようにした。

【0050】

〔排ガスの浄化性能の評価〕

（炭化水素50%浄化温度の測定）

エンジンにストイキ状態の混合気を供給し、この混合気の燃焼によって排出される排ガスの温度を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の割合で上昇させつつ上記排ガス浄化用触媒に供給して、上記排ガス浄化用触媒によって排ガス中の炭化水素が50%浄化されときの温度をそれぞれ測定した。この測定は、排ガスの空間速度（SV）を $90000/\text{h}$ として行った。なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバック制御によって略ストイキ状態とされているが、そのA/F値は 14.6 ± 1.0 である。

【0051】

（CO-NO_xクロス点浄化率の測定）

混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつ、この混合気をエンジンに供給し、供給された混合気をエンジンで燃焼させたとき排出される排ガス中に含まれるCOおよびNO_xが上記ハニカム担体によって浄化される割合をそれぞれ測定し、これらの成分の浄化率が一致するときの浄化率をCO-NO_xクロス点浄化率として測定した。なお、この測定は、エンジンを実際に自動車に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で行なった。また、上記排ガス浄化用触媒に供給される排ガスの温度は 460°C であり、その空間速度SVは $90000/\text{h}$ である。

【0052】

（排ガスの浄化性能の評価結果）

本発明の被覆層を2層にした場合の排ガス浄化用触媒の構成および各触媒の浄化性能を評価した結果を表1に示す。

【0053】

【表 1】

	触媒組成 (モノリス担体リットル当たりの担持重量)		CO-NO _x クロスポイント 浄化率 (%)	HC50% 浄化温度 (℃)
	第1被覆層(g/l-cat)	第2被覆層(g/l-cat)		
実施例1	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (70) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(1.0-0.4)/CZY②(90) Al ₂ O ₃ (50) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCLN(50)	97.0	330
実施例2	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (50) CZY①(45) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY①(75) Al ₂ O ₃ (55) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50)	96.7	345
実施例3	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (50) CZY③(10) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(1.0-0.4)/CZY③(90) Al ₂ O ₃ (40) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCP(50)	98.0	340
実施例4	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (50) CZY①(45) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY①(75) Al ₂ O ₃ (55) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50) (表層担持) Pt-Rh(0.5-0.1)	98.0	315
比較例A	Pd(1.5)/CZ(45) Al ₂ O ₃ (50) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(1.5-1.3)/CZ(75) Al ₂ O ₃ (75)	82.0	375

但し：

CZY①：Ce_{0.5}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.97}

CZY②：Ce_{0.45}Zr_{0.48}Y_{0.07}O_{1.96}

CZY③：Ce_{0.39}Zr_{0.53}Y_{0.08}O_{1.96}

ZCL：Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}

ZCLN：Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}

ZCP：Zr_{0.60}Ce_{0.19}Pr_{0.17}O_{1.96}

CZ：Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂

【0 0 5 4】

【発明の効果】

表 1 から、第 1 被覆層においてパラジウムをセリウム系複合酸化物（CZ）に担持させた比較例 A よりも、パラジウムをアルミナに担持させた実施例 1 の方が HC 50 % 浄化温度が低下し、また、CO-NO_x クロスポイント浄化率が上昇していることが明らかである。このことからパラジウムをアルミナに担持させて第 1 被覆層に含ませると、低温における触媒活性が改善され、また排ガスの浄化

性能が著しく向上していることが分かる。

【0055】

実施例2は、第1被覆層において、パラジウムを担持したアルミナとともに、セリウム系複合酸化物（CZY①）を存在させた場合であるが、実施例1に比べてHC50%浄化温度がやや上昇するものの、第2被覆層における白金、ロジウムの使用量が実施例1よりも少ない状態（Pt：1.75gから1.5gに減少、Rh：1.4gから1.3gに減少）でも実施例1とほぼ同等の排ガスの浄化性能が得られている。

【0056】

実施例3は、第1被覆層においてパラジウムを担持したアルミナとともに存在させるセリウム系複合酸化物（CZY③）の量を減少し、第2被覆層における白金、ロジウムの使用量を実施例1と同量にした場合であるが、低温における触媒活性が改善されるとともに、CO-NO_xクロスポイント浄化率が向上していることが明らかである。

【0057】

実施例4は、実施例2において、第2被覆層の表層部に白金、ロジウムを担持させた場合である。実施例4では、排ガスの浄化性能の向上とともに低温活性が著しく改善されている。これは表層部に担持された白金、ロジウムが排ガスが低温状態にある場合でも触媒活性を示す、いわゆる、火付け効果を発揮し、それが触媒全体を活性化させ、HC50%浄化温度を大きく引き下げ、同時に優れた排ガスの浄化性能をも発揮したものと思われる。

【0058】

以上のことから、本発明の排ガス浄化触媒は、（1）パラジウムを担持したアルミナが内側の第1被覆層に存在するため、パラジウムの活性を低下させる排ガス中の被毒成分の影響を低減させることができ、その結果、低温でも酸化反応を効率よく行なうことができる、（2）高温に曝される第2被覆層においてはプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよび／またはロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物が高温での耐久性を発揮するとともに、優れた排ガスの浄化性能を発揮する。（3）第2被覆層の表層部

にプラチナおよび／またはロジウムを担持させると、さらに低温でも優れた触媒活性を発揮させることができる、等格段に浄化性能が改善されている。

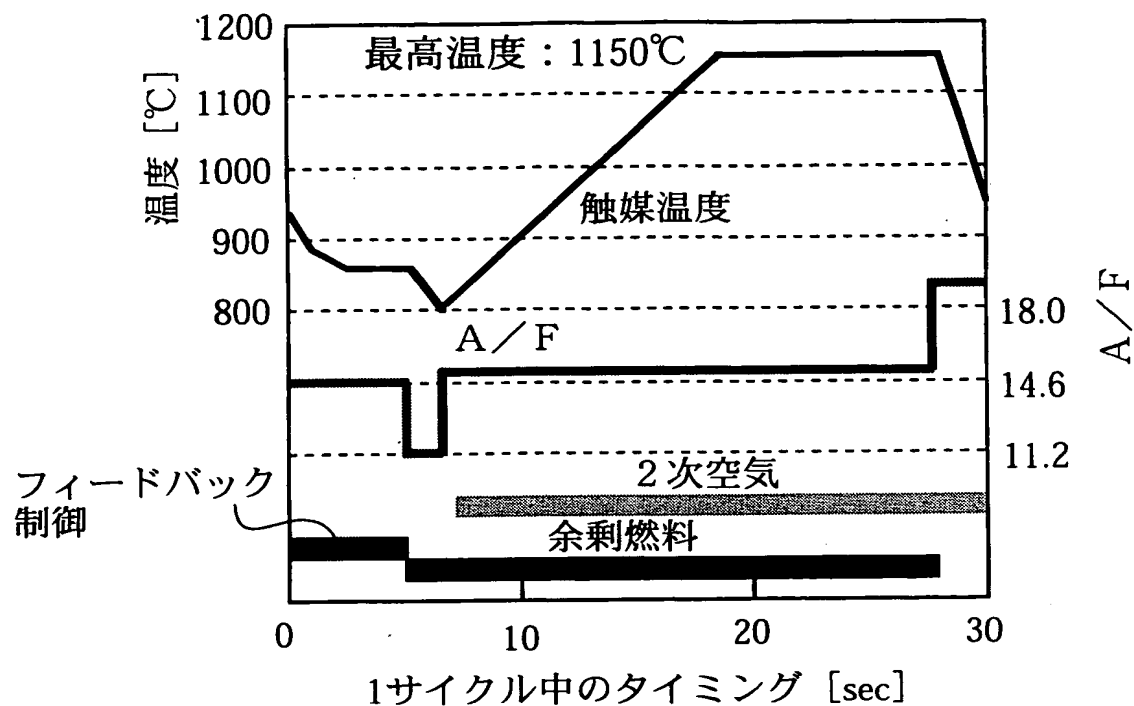
【図面の簡単な説明】

【図 1】

耐久試験（1 1 5 0 A I 耐久）を説明するための図である。

【書類名】 図面

【図 1】



耐久条件 : 触媒内最高温度1150°C+リン (P) 被毒
 リン (P) 被毒 : 耐久中のガソリンにリンを添加
 本モードを48時間耐久後、2時間アニーリング

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内燃機関が十分に暖機されていない段階で排気される低温においても触媒活性を発揮するとともに、高温においても耐久性を発揮するパラジウム、白金、ロジウムを活性物質とした三元系の排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 パラジウムが担持されたアルミナを含む第 1 被覆層を耐熱性支持担体上に形成させ、その上に白金およびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物と白金および／またはロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第 2 被覆層を被覆し排ガス浄化用触媒とした。好ましくは上記第 1 被覆層内には硫酸バリウムを添加する。第 2 被覆層の内側にある第 1 被覆層のパラジウムは低温での触媒活性を発揮し第 2 被覆層のプラチナおよびロジウムは高温耐久性を発揮し排ガスの浄化を効率的に行なう。第 2 被覆層の表層部にプラチナおよび／またはロジウムを担持させるとさらに優れた低温活性を発揮する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002967]

1. 変更年月日	1990年 8月21日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府池田市ダイハツ町1番1号
氏 名	ダイハツ工業株式会社